

На правах рукописи

**ЯНТЕМИРОВА АЛЕНА АРТЕМОВНА**

**СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ЗАМЕЩЕННЫХ ПО  
НИЖНЕМУ ОБОДУ *n*-трет-БУТИЛТИАКАЛИКС[4]АРЕНОВ, СОДЕРЖАЩИХ  
АМИДНЫЕ, СЛОЖНОЭФИРНЫЕ И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ**

02.00.03 - Органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2011

Работа выполнена на кафедре органической химии Химического института им. А.М.Бутлерова федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации.

**Научный руководитель:** доктор химических наук, доцент  
**Стойков Иван Иванович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, профессор  
**Племенков Виталий Владимирович**

кандидат химических наук, с.н.с.  
**Зиганшина Альбина Юлдузовна**

**Ведущая организация:** Институт элементоорганических соединений им.  
А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва.

Защита диссертации состоится «23» июня 2011 года в 14 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.081.03 по химическим наукам при ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Бутлеровская аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского Казанского (Приволжского) федерального университета. Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18, ФГАОУВПО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научная часть.

Автореферат разослан «\_\_\_» мая 2011 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.081.03  
кандидат химических наук, доцент

М.А. Казымова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность.** Разнообразие объектов супрамолекулярной химии и их способность проявлять свойства, характерные для высокоорганизованных биомолекул, такие как молекулярное распознавание, катализ, активный и селективный транспорт, привели к бурному развитию химии синтетических рецепторов. Каликсарены и тиакаликсарены широко используются в качестве строительных блоков для дизайна молекул-«хозяев», т.к. они обладают уникальной трехмерной структурой, а также возможностью разнообразной функционализации макроциклической платформы.

Дизайн и синтез систем, способных распознавать анионы, продолжает оставаться одной из актуальных проблем органической химии. Как правило, синтетические рецепторы на анионы содержат протонодонорные группы: амидные, гидроксильные, мочевиные. Многообразие конформационных изомеров тиакаликс[4]арена (*конус*, *частичный конус*, *1,2-альтернат*, *1,3-альтернат*), а также возможность варьирования числа и природы заместителей позволяют обеспечивать требуемую ориентацию центров связывания макроцикла в пространстве для взаимодействия с определенным типом субстрата.

Региоселективная функционализация нижнего обода макроцикла в случае тиа-аналога каликс[4]арена резко усложняется, так как требует более сложного подбора условий проведения реакции (соотношения реагентов, температуры, времени синтеза). В связи с этим задача получения различно замещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов представляется комплексной, более сложной, чем синтез макроциклов, замещенных одинаковыми фрагментами.

В связи с успешным селективным 1,3-диалкилированием нижнего обода *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом для разработки подходов к созданию синтетических рецепторов интерес представляло изучение влияния условий на дальнейшую функционализацию частично замещенных производных сложноэфирными и амидными фрагментами. Также было важно оценить комплексообразующие свойства 1,2-ди-, 1,3-ди-, три- и тетразамещенных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидные фрагменты, по отношению к анионам.

**Целью работы** является синтез смешанно замещенных по нижнему ободу тиакаликс[4]аренов, содержащих различные амидные, сложноэфирные и гидроксильные фрагменты, и изучение их структуры комплексом физических методов, исследование рецепторных свойств полученных соединений по отношению к анионным субстратам, установление закономерностей «структура-свойство» синтезированных макроциклов на примере изученных субстратов.

**Научная новизна работы** состоит в следующем:

- синтезированы новые частично и различно замещенные по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арены, содержащие вторичные, третичные амидные и этоксикарбонильные группы, структура соединений установлена комплексом физических методов;
- разработаны синтетические подходы к получению различно замещенных производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена в трех конфигурациях (*конус*, *частичный конус*

и *1,3-альтернат*) с применением «темплатного» эффекта катионов щелочных металлов (натрия, калия, цезия);

- впервые показано, что хемо- и стереоселективность взаимодействия этилбромацетата и 1,2-дизамещенного по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидный фрагмент, в конформации *1,2-альтернат* определяется природой используемого карбоната щелочного металла (натрия, калия);

- впервые установлено, что реакция *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена с 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом в ацетоне в присутствии карбоната натрия приводит к селективному образованию 1,3-дизамещенного производного тиакаликсарена;

- установлено, что замена одного *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидного фрагмента в тетразамещенном тиакаликс[4]арене на *N,N*-диэтилацетамидную группу приводит к значительному снижению комплексообразующей способности, а замена двух фрагментов на сложноэфирные группы приводит к селективности связывания дигидрофосфат-иона по сравнению со всеми изученными анионами;

- впервые показано, что введение сложноэфирного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена с *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидными группами приводит к увеличению констант устойчивости комплекса с исследуемыми анионами на порядок по сравнению с исходным макроциклом, а замена этоксикарбонильной группы (-OCH<sub>2</sub>C(O)OEt) на объемную *N,N*-диэтилацетамидную группу приводит к значительному снижению комплексообразующей способности данного макроцикла и увеличению селективности связывания фторид-иона;

- впервые показано, что в ряду изученных смешанно три- и тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих вторичные, третичные амидные или этоксикарбонильные группы, более эффективно анионы связывают тризамещенные производные.

**Практическая значимость работы.** Синтезированы 28 новых моно-, 1,2- и 1,3-ди-, три- и тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих различные амидные и сложноэфирные фрагменты, в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*. Разработаны методы синтеза функционализированных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих центры связывания различной природы. Впервые показано существенное влияние числа и природы заместителей на комплексообразующие свойства различно замещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов по отношению к анионным субстратам. Показана возможность использования производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих различные амидные группы, в качестве рецепторов на анионы.

**Апробация работы.** Результаты исследований докладывались на X и XI Молодежной научной школе-конференции по органической химии (Уфа, 2007; Екатеринбург, 2008), Итоговой научной конференции Казанского государственного университета (Казань, 2009), XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009), V Международном симпозиуме “Супрамолекулярные системы в химии и

биологии” (Киев, 2009), V Международном симпозиуме “Молекулярный дизайн и синтез супрамолекулярных архитектур” (Казань, 2009), Всероссийской школе-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Москва, 2009), Международном симпозиуме “Advanced Science in Organic Chemistry” (Мисхор, Крым, 2010), III Международной летней школе “Супрамолекулярные системы в химии и биологии” (Львов, 2010), Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии» (Казань, 2010), Всероссийской научной школе для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса» (Казань, 2010), XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Казань, 2010), X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века» (Казань, 2011).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей в российских и международных журналах, а также 15 тезисов докладов в материалах различных конференций и симпозиумов.

**Работа выполнена** на кафедре органической химии Химического института им. А.М. Бутлерова Казанского федерального университета, является частью исследований по основному научному направлению «Строение и реакционная способность органических, элементоорганических и координационных соединений» и проведена в соответствии с госбюджетной темой Минобрнауки РФ «Дизайн и закономерности молекулярного распознавания биологически значимых соединений природными и синтетическими наноразмерными рецепторами» (рег. № 1.11.06 308752). Исследования проводились при поддержке грантов РФФИ 06-03-32160-а «Разработка супрамолекулярных систем на основе функционализированных тиакаликс[4]аренов как компонентов программируемых органических наноразмерных материалов следующего поколения» (2006-2008), 09-03-00426-а «Функционализированные тиакаликс[4]арены как компоненты самособирающихся наноразмерных частиц: дизайн и закономерности самоассоциации и агрегации с ионами металлов» (2009-2010), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (ГК № П1295 от 9 июня 2010 г.), программы грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-2747.2010.3), при поддержке аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 1092 «Функционализированные материалы и сенсоры на основе тиакаликсаренов для молекулярного распознавания индивидуальных соединений и экспертной оценки сложных объектов».

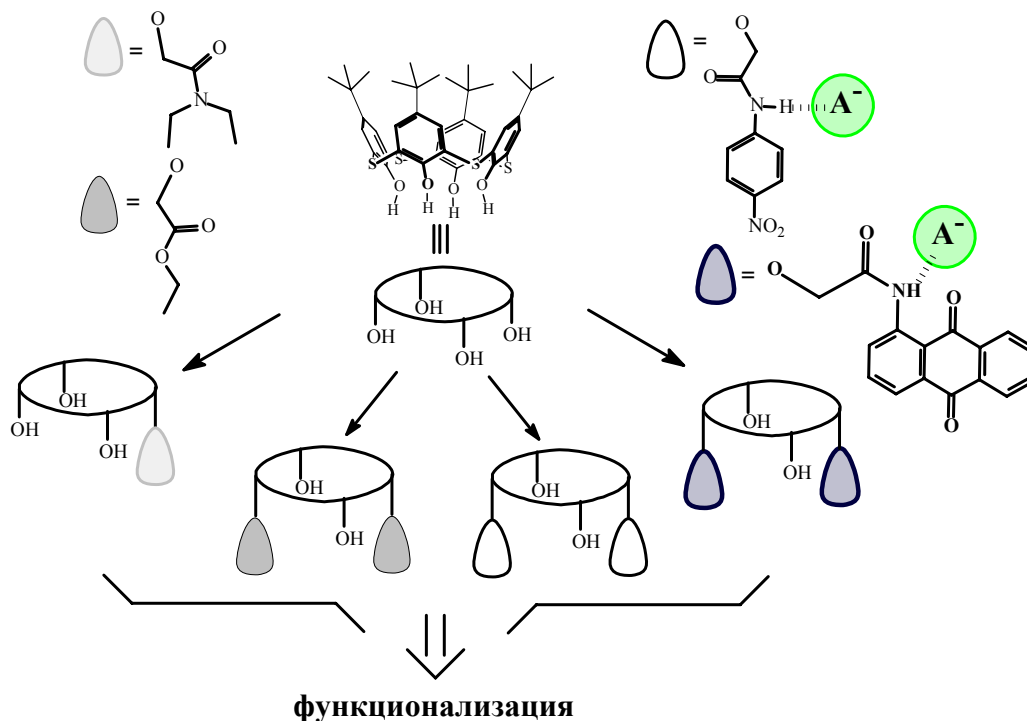
**Объем и структура работы.** Диссертационная работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включает 39 рисунков и 14 таблиц. Состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованных библиографических источников, включающего 99 ссылок.

В первой главе представлен обзор литературных данных по синтезу, строению, химической модификации нижнего обода *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена: получение частично замещенных и замещенных различными по типу заместителями производных тиакаликс[4]арена, а также их рецепторные свойства по отношению к анионам. Основные результаты экспериментальных исследований и их обсуждение приведены во второй главе. Экспериментальная часть работы, включающая описание проведенных синтетических, экстракционных и спектральных экспериментов, приведена в третьей главе диссертации.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

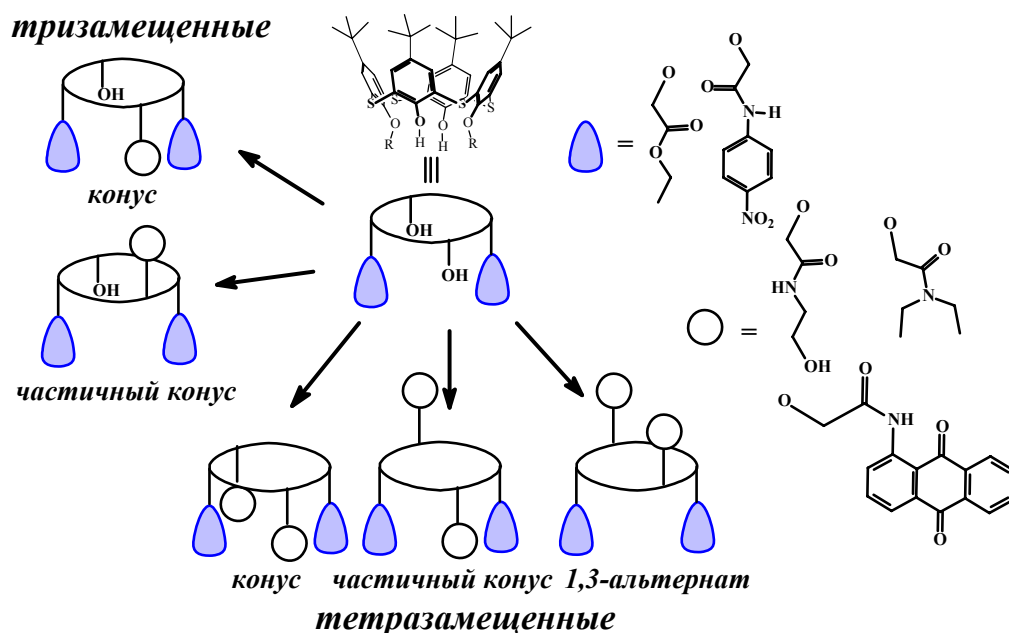
### 1 Синтез различно замещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с амидными, сложноэфирными, гидроксильными фрагментами

Для изучения хемо- и стереоселективной функционализации нижнего обода *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена было предложено синтезировать различно замещенные по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арены из моно- и 1,3-дизамещенных производных путем их дальнейшей функционализации последовательным введением дополнительных участков связывания анионов (амидных, гидроксильных групп) (рис.1).

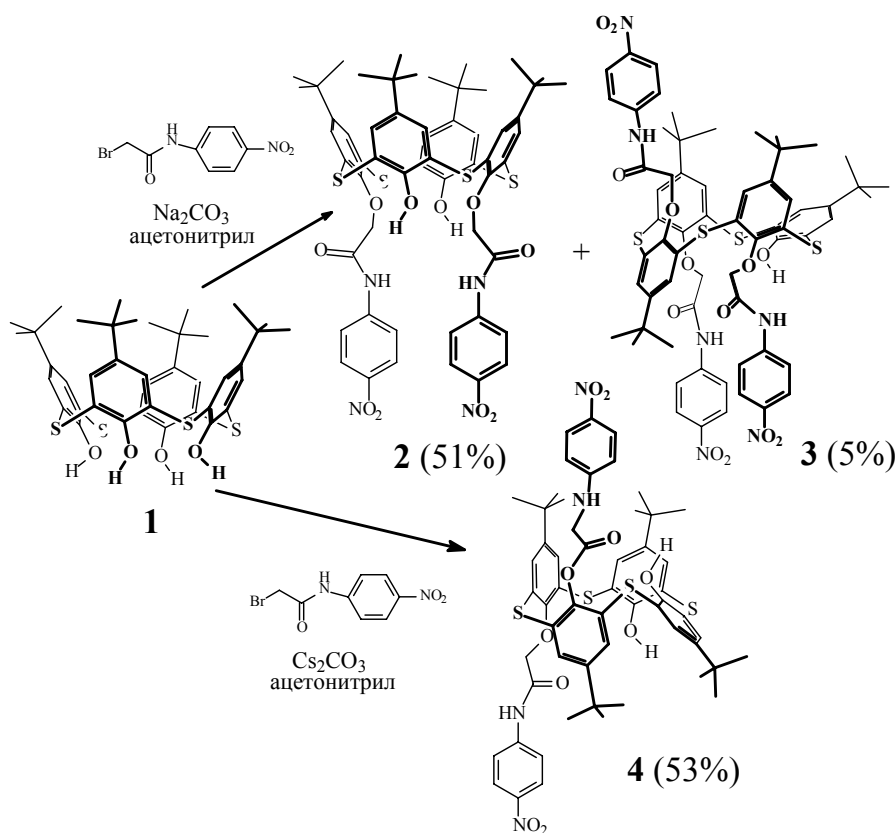


**Рис.1.** Возможные структуры частично замещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов – прекурсоров синтетических рецепторов на анионы.

Теоретически алкилированием моно- и 1,3-дизамещенных производных возможно получение тризамещенных производных в конформации конус и частичный конус и стереоизомеров конус, частичный конус и 1,3-альтернат тетразамещенных по нижнему ободу тиакаликсаренов (рис.2).



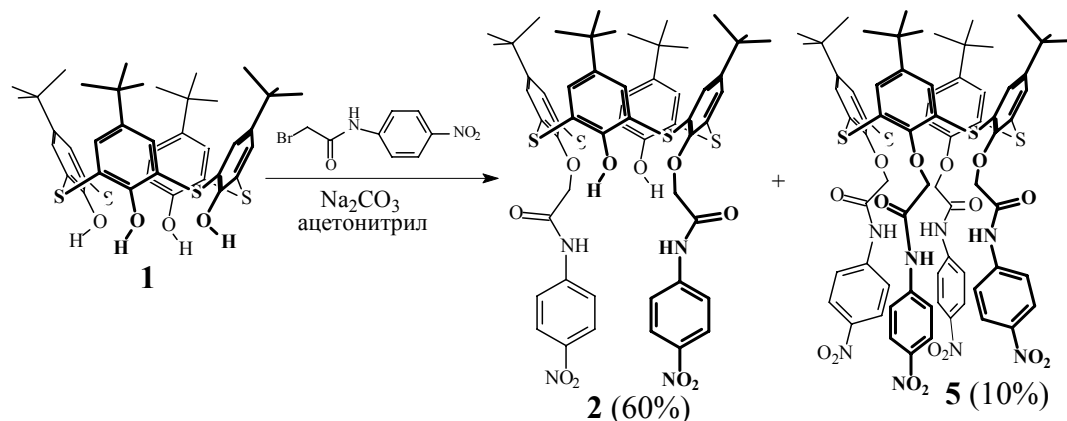
**Рис.2.** Возможные структуры различно замещенных по нижнему ободу *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]аренов - синтетических рецепторов на анионы.



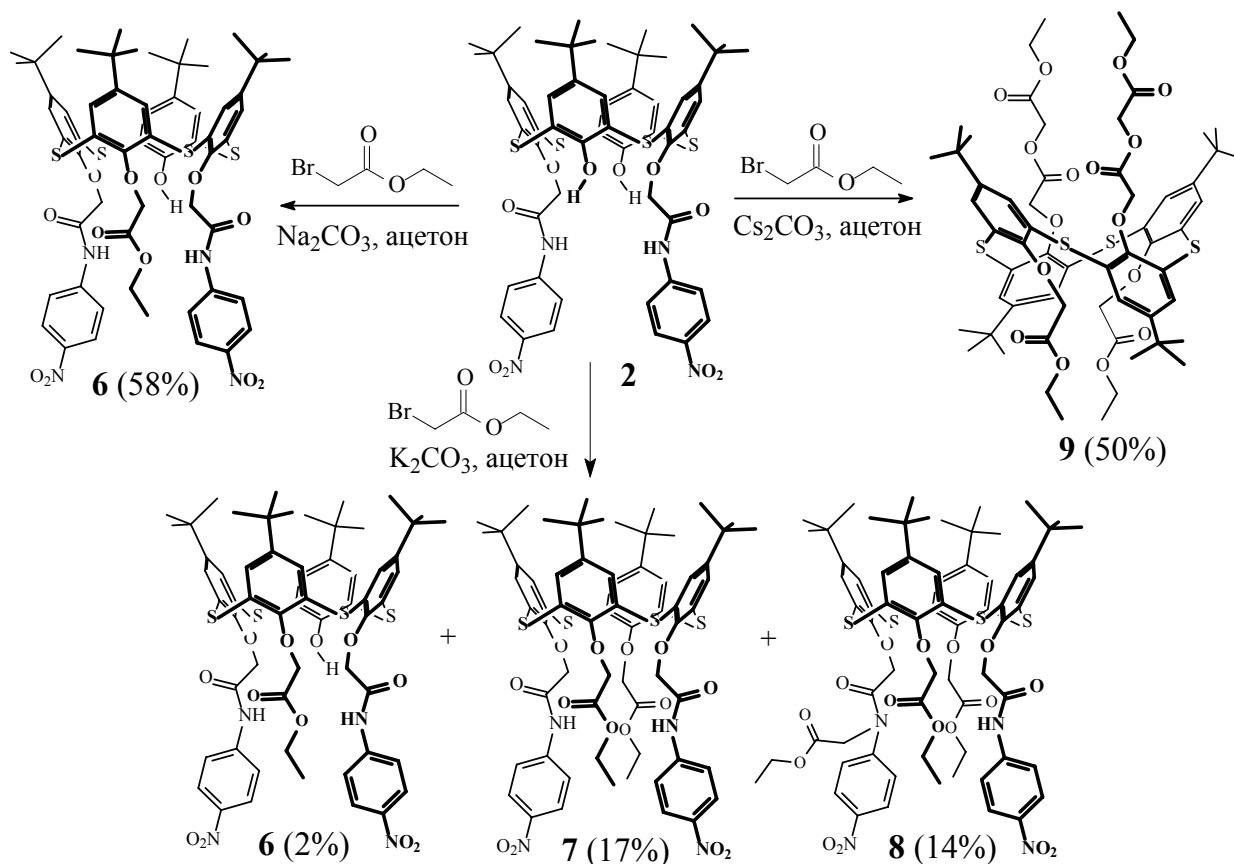
Ранее было показано, что при взаимодействии *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена **1** с 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом в зависимости от природы карбонатов щелочных металлов и растворителя образуются различно замещенные по нижнему ободу производные тиакаликс[4]арена **2-4**: 1,2-ди-, 1,3-ди- и тризамещенные производные.

Предварительно для увеличения выхода 1,3-дизамещенного по нижнему ободу тиакаликс[4]арена было изучено влияние соотношения реагентов в процессе алкилирования

исходного макроцикла **1**. В результате исследования был повышен выход целевого соединения **2** до 60% и синтезирован новый тетразамещенный по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен **5** в конфигурации конус с выходом 10%.



С целью получения различно замещенных по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов было исследовано взаимодействие *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **2** с этилбромацетатом в ацетоне в присутствии карбонатов щелочных металлов (натрия, калия, цезия). Использование этих оснований в алкилировании тиакаликс[4]арена **2** этилбромацетатом было обусловлено возможностью реализации «темплатного» эффекта и получения различных конфигурационных изомеров. Оказалось, что в зависимости от соотношения реагентов образуются три- и тетразамещенные по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арены **6-9** (табл.1).

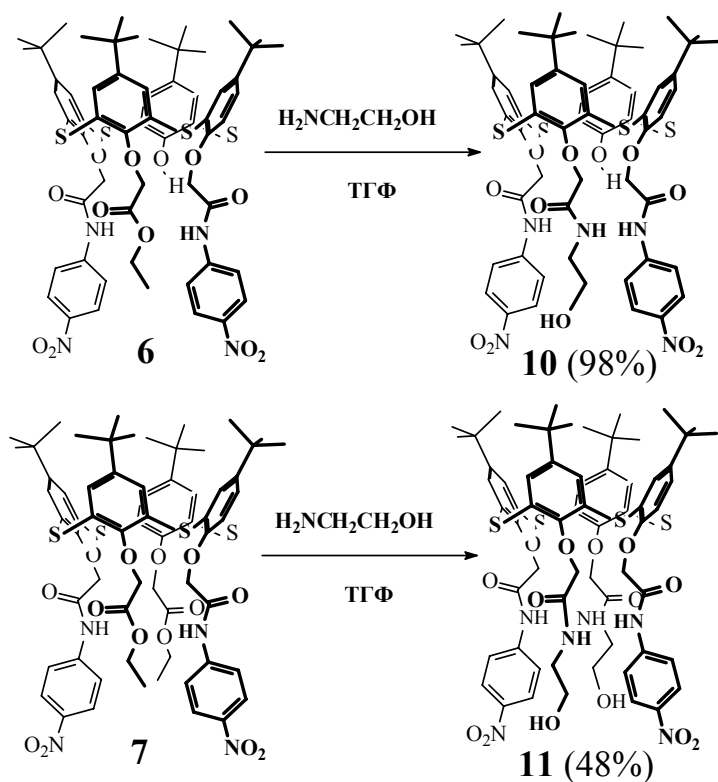




**Таблица 1.** Выходы выделенных продуктов реакции этилбромацетата с соединением **2** в ацетоне ( $R=CH_2C(O)OEt$ ).

Основание	$2:RBr:M_2CO_3$	Время, ч.	Выход (%)	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
$Na_2CO_3$	1:4:3	50	58	58	-	-	-
$K_2CO_3$	1:4:3	60	50	10	40	-	-
$Cs_2CO_3$	1:4:3	20	6	-	3	3	-
$Na_2CO_3$	1:8:8	60	74	39	35	-	-
$K_2CO_3$	1:8:8	60	30	5	25	-	-
$Cs_2CO_3$	1:8:8	20	50	-	-	-	50
$K_2CO_3$	1:40:3	60	33	2	17	14	-

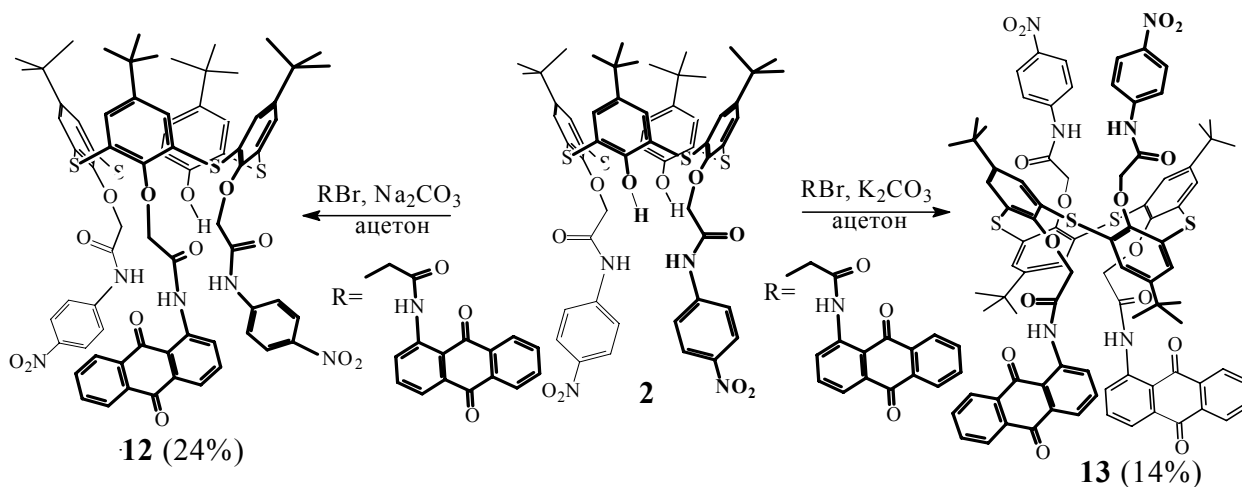
В случае карбоната натрия при соотношении реагентов **2**:этилбромацетат: $Na_2CO_3$ , равном 1:4:3, с выходом 58% был выделен тризамещенный по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен **6** в конформации *конус*, а в случае карбоната калия - с выходом 40% образуется тетразамещенный продукт **7** в той же конфигурации *конус*. Как и ожидалось, при увеличении избытка алкилирующего реагента и при использовании карбоната калия происходит *N*-алкилирование по амидному фрагменту и образование тетразамещенного по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **8** с выходом 14%. Однако в случае карбоната цезия с выходом 50% было выделено соединение **9**, не содержащее амидных групп. Обращает на себя внимание тот факт, что синтезированные макроциклы **6-8**, образующиеся в случае использования карбонатов калия и натрия, находятся в конформации *конус*. Таким образом, ожидаемый «темплатный» эффект при взаимодействии тиакаликс[4]арена **2** с этилбромацетатом не реализуется.



Далее была изучена реакционная способность сложноэфирных групп в тиакаликс[4]аренах **6** и **7** на примере их взаимодействия с 2-аминоэтанолом в тетрагидрофуране. Выход тризамещенного производного **10** составил 98%. В то же время выход тетразамещенного аналога **11** значительно ниже – 48%, что, по-видимому, связано со стерической загруженностью нижнего обода макроцикла и возможностью образования побочных продуктов.

Получение вторичных амидных групп аминолизом сложноэфирных групп ароматическими аминами затруднено. В то же время с целью введения

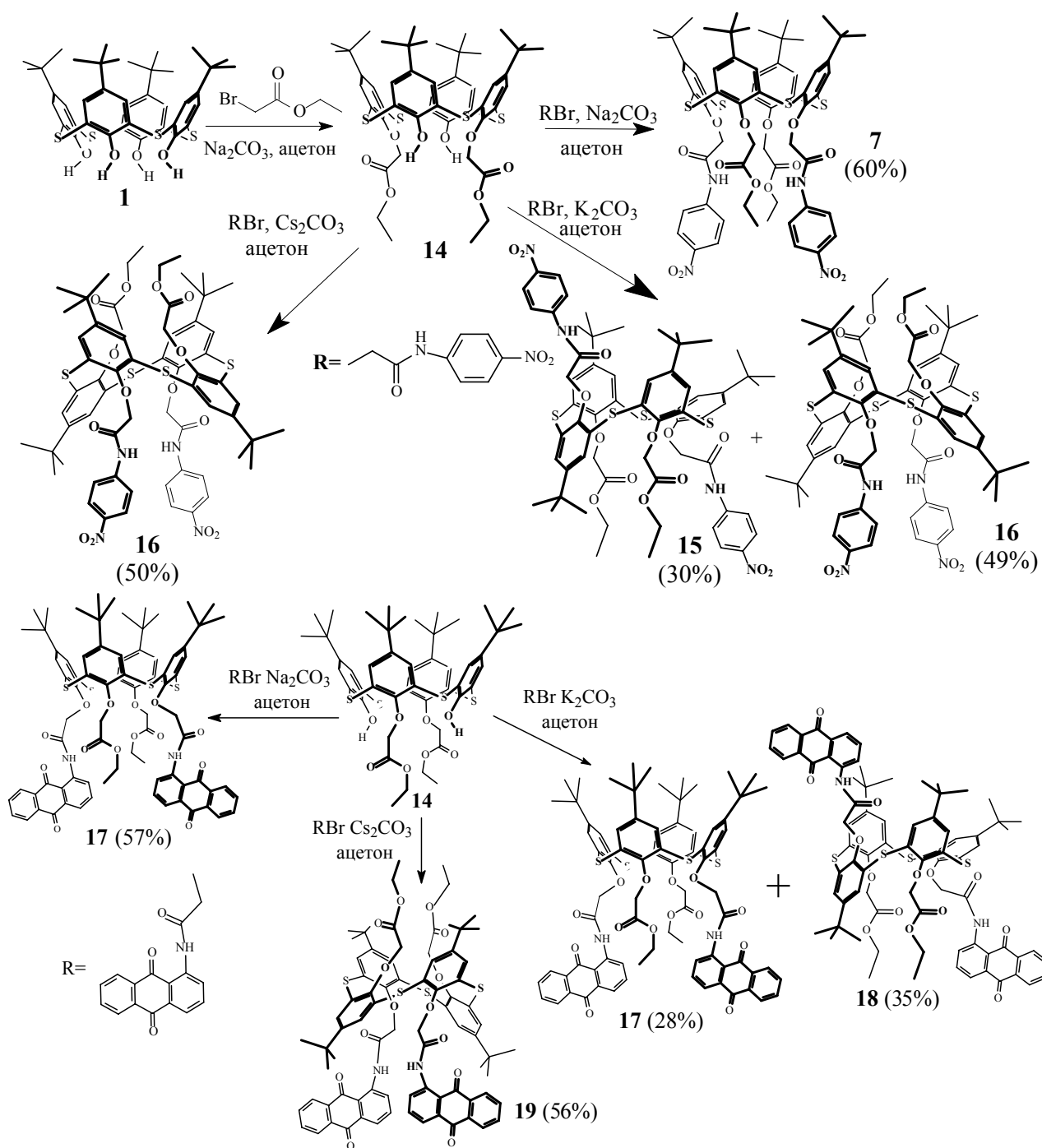
дополнительных центров связывания в тиакаликсарен интерес представляла функционализация макроцикла **2** *N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидным фрагментом, содержащим полярную NH группу и хромофорный фрагмент. В связи с этим было предложено ввести в тиакаликсарен заместители, содержащие 1-амидоантрахиноновый фрагмент, алкилированием свободных фенольных гидроксильных групп. Было изучено взаимодействие 1,3-дизамещенного тиакаликс[4]арена **2** в присутствии карбонатов щелочных металлов в ацетоне с 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом. С выходом 24% и 14% были выделены три- и тетразамещенные производные **12** и **13** соответственно. С помощью двумерной NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии было установлено, что макроцикл **12** находится в конформации *конус*, а макроцикл **13** - в конфигурации *1,3-альтернат*.



В связи с отсутствием «темплатного» эффекта при взаимодействии тиакаликс[4]арена **2** с этилбромацетатом было предложено получить стереоизомеры тиакаликсарена **7** (*конус*, *частичный конус*, *1,3-альтернат*) алкилированием диэфира на основе *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена **14** 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом в присутствии карбонатов щелочных металлов в ацетоне. Как и ожидалось, в присутствии карбонатов металлов ( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) реализуется «темплатный» эффект катионов щелочных металлов: в случае карбоната натрия был выделен стереоизомер *конус* **7** с выходом 60%, в случае карбоната калия - *частичный конус* **15** и *1,3-альтернат* **16** с выходами 30% и 49% соответственно, а в случае карбоната цезия - *1,3-альтернат* **16** с выходом 50%.

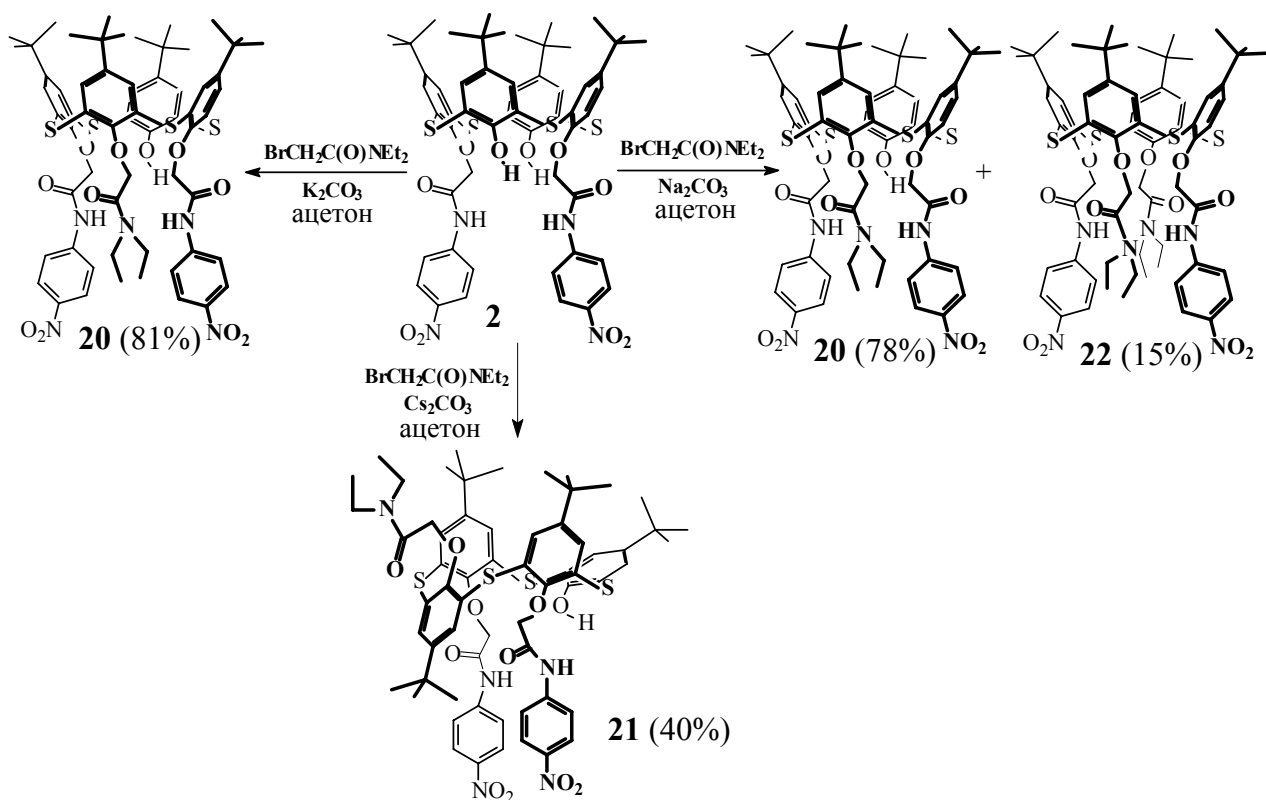
Для изучения влияния природы ароматического заместителя у атома азота в алкилирующем реагенте на «темплатный» эффект катионов щелочных металлов было изучено взаимодействие макроцикла **14** с 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом в присутствии карбонатов металлов ( $\text{M}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$ ) в ацетоне. Были выделены три стереоизомера тетразамещенного по нижнему ободу *p*-трет-бутилтиакаликс[4]арена в конфигурации *конус* **17**, *частичный конус* **18** и *1,3-альтернат* **19**.

Следует отметить, что в зависимости от природы катиона щелочного металла (карбонат натрия, калия или цезия) в реакции диэфира **14** с 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом наблюдается «темплатный» эффект катиона металла.



Так, при использовании карбоната натрия образуется тетразамещенный продукт **17** в конфигурации *конус*, при использовании карбоната калия – смесь тетразамещенных стереоизомеров **17** и **18** в конфигурациях *конус* и *частичный конус* соответственно, а при использовании карбоната цезия – стереоизомер *1,3-альтернат* **19**. Оказалось, что в изученных превращениях реакционная способность 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамида и 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамида является схожей.

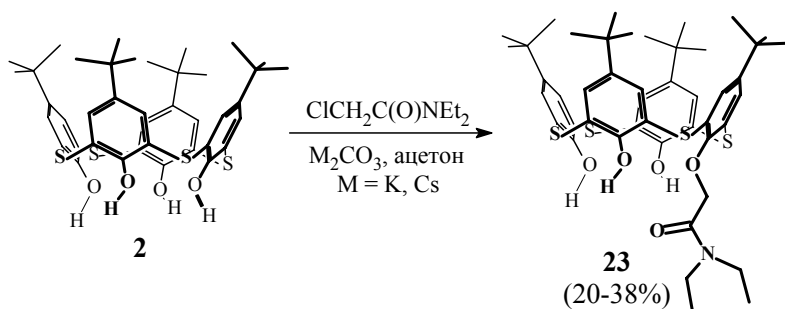
С целью варьирования природы электронодонорности карбонильной группы в тиакаликсаренах – сложноэфирной группы в соединениях **6**, **7**, **15**, **16** – были синтезированы три- и тетразамещенные производные **20–22**, содержащие *N,N*-диэтилацетамидную группу. Было изучено взаимодействие *N,N*-диэтилбромацетамида с 1,3-дизамещенным *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]ареном **2** в ацетоне в присутствии карбонатов щелочных металлов.



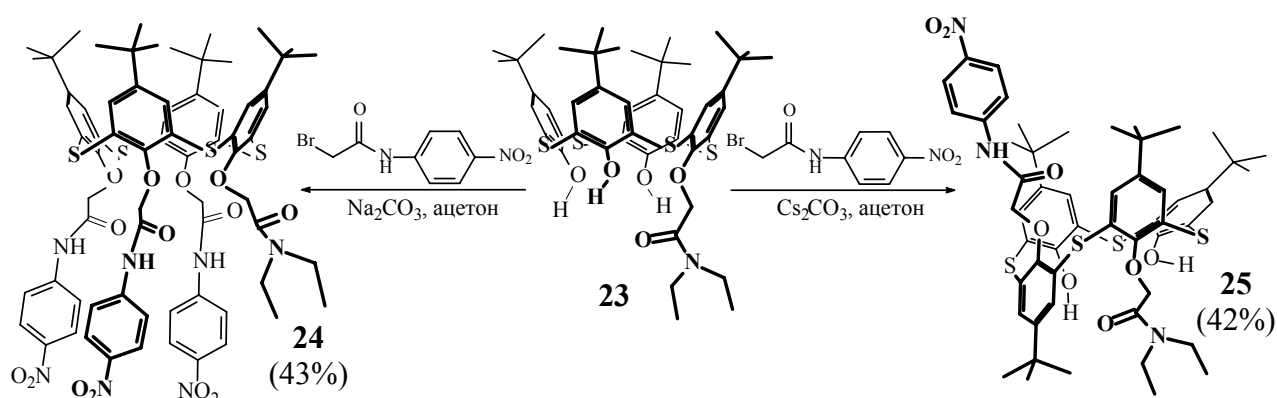
Оказалось, что в случае карбонатов натрия и калия основным продуктом реакции является тризамещенный по нижнему ободу *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арен **20** в конформации *конус*. Тетразамещенный продукт **22** в конфигурации *конус* образуется с невысоким выходом (15%) в случае карбоната натрия, при использовании карбоната цезия было выделено тризамещенное производное **21** в конформации *частичный конус*.

Далее была изучена функционализация монозамещенного по нижнему ободу *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена **23**. Как правило, для получения монозамещенных производных *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена используют объемные функциональные группы, которые способны образовывать внутримолекулярные водородные связи со свободными фенольными гидроксилами. С целью получения монозамещенного производного нами было предложено использовать объемную *N,N*-диэтилацетамидную группу, способную участвовать в образовании водородных связей.

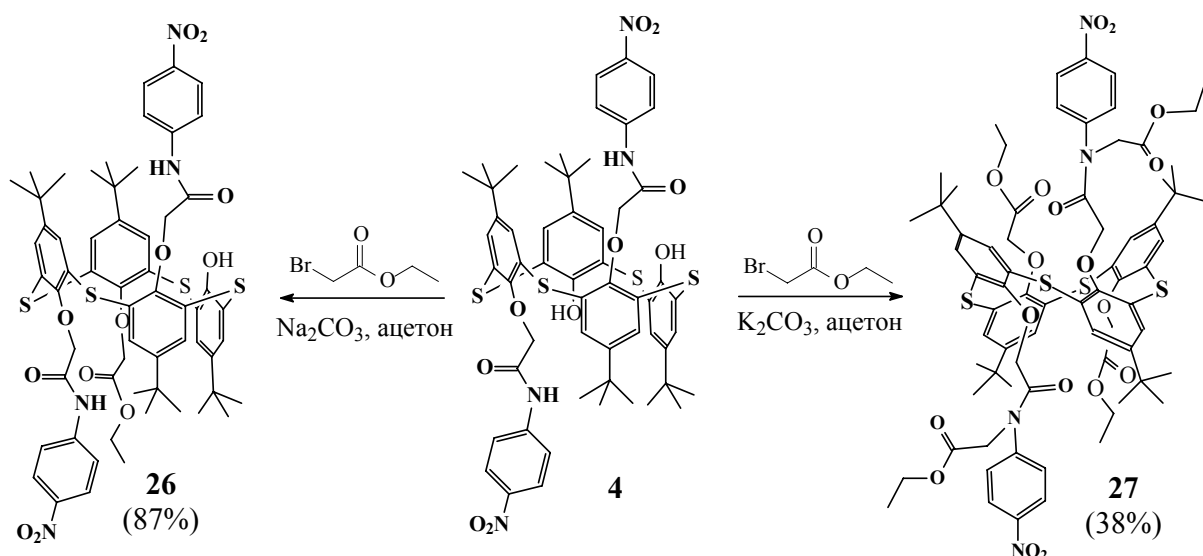
Алкилированием *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена *N,N*-диэтилхлорацетамидом в присутствии карбонатов калия или цезия было получено монозамещенное производное **23**.



Было изучено взаимодействие монозамещенного производного **23** с 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом в присутствии карбонатов натрия, калия и цезия. Было установлено, что в присутствии карбоната натрия с выходом 43% образуется тетразамещенный по нижнему ободу тиакаликс[4]арен **24**. При использовании карбоната цезия было выделено 1,2-дизамещенное производное **25** в конформации *частичный конус* с выходом 42%.

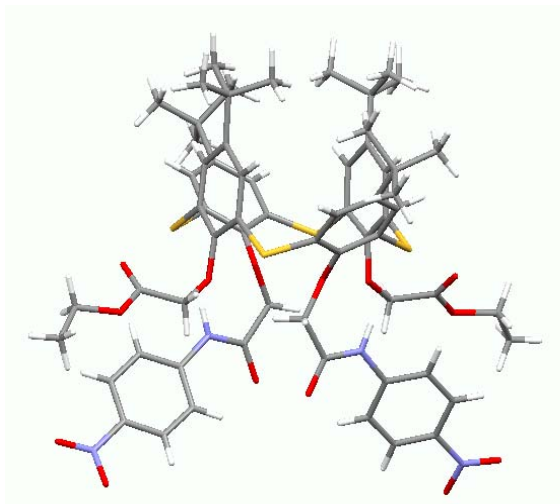


В литературе имеются лишь единичные примеры синтеза частично замещенных по нижнему ободу тиакаликсаренов в конфигурации *1,2-альтернат*, в то же время особый интерес представляет их реакционная способность. В связи с этим было изучено взаимодействие макроцикла **4** с этилбромацетатом в ацетоне с карбонатами натрия и калия. Оказалось, что при использовании карбоната натрия образуется тризамещенный продукт **26**, который был выделен с выходом 87%. Следует отметить, что реакция протекает с сохранением конформации макроцикла *1,2-альтернат*. В то же время при использовании в качестве основания карбоната калия был выделен *O*-, *N*-алкилированный тетразамещенный продукт **27**, причем в реакции происходит изменение конформации *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена – образуется стереоизомер *1,3-альтернат*.



Структура и состав новых производных тиакаликс[4]арена **5-13**, **15-27** были доказаны методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии (MALDI-TOF, ЭУ и ESI) и элементным анализом. Для установления пространственной структуры тиакаликс[4]аренов **5-13**, **15-27** были использованы методы двумерной NOESY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии.

Структура тетразамещенного продукта **7** была охарактеризована методом рентгеноструктурного анализа (рис.3). Тип кристаллической решетки – объемноцентрированная, группа симметрии –  $C_{2c}$ . Конформация *конус* продукта стабилизирована водородной связью, образованной двумя протонами NH-групп заместителей и карбоксильными группами эфирных фрагментов.



**Рис.3.** Структура соединения **7** в кристаллическом состоянии.

Методом ИК-спектроскопии также было показано наличие в структуре тетразамещенного тиакаликс[4]арена сильной внутримолекулярной водородной связи. Полоса поглощения NH группы сдвинута в область низких частот и проявляется в спектре при  $3261\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено образованием внутримолекулярной водородной связи. Полоса поглощения сложноэфирной группы проявляется в спектре в виде узкой полосы при  $1753\text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, синтезированы новые производные *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]арена в

различных конформациях, содержащие амидные (вторичные, третичные), сложноэфирные и гидроксильные (фенольные, спиртовые) фрагменты. Показано, что «темплатный» эффект при взаимодействии 1,3-дизамещенного тиакаликс[4]арена **2**, содержащего *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидный фрагмент, с этилбромацетатом не реализуется. Установлено, что стереоселективность алкилирования диэфира на основе тиакаликс[4]арена **14** 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом определяется природой катиона щелочного металла - натрия, калия или цезия.

## **2 Комплексообразующие свойства различно замещенных по нижнему ободу *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]аренов по отношению к некоторым анионам**

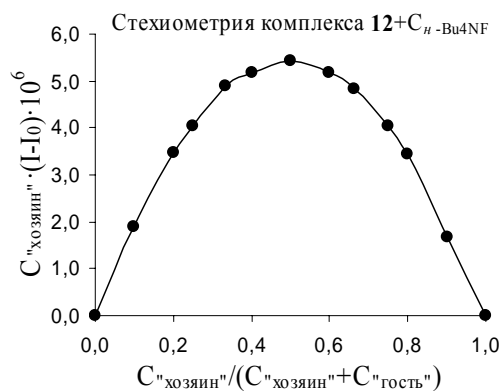
С целью изучения влияния ряда структурных факторов (конформации макроцикла, числа и природы заместителей) на комплексообразующие свойства замещенных по нижнему ободу *n*-*трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с помощью УФ-спектроскопии была проведена оценка рецепторной способности синтезированных соединений **2-7**, **10-13**, **15-22**, **24-26** по отношению к солям тетрабутиламмония *n*-Bu<sub>4</sub>NX (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). В этих тиакаликсаренах участками связывания анионов могут выступать протонодонорные вторичные амидные (*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидный и моноэтаноламидный) фрагменты и гидроксильные (спиртовые и фенольные) группы.

Предварительно для оценки возможности связывания тетрабутиламмонийного катиона синтезированными тиакаликс[4]аренами растворы соединений **2-7**, **10-13**, **15-22**, **24-26** в присутствии 10-кратного избытка *n*-Bu<sub>4</sub>NX (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в CDCl<sub>3</sub> были изучены с помощью спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H хим.сдвиги протонов *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup> не меняются, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия полученных тиакаликс[4]аренов с тетрабутиламмонийным катионом.

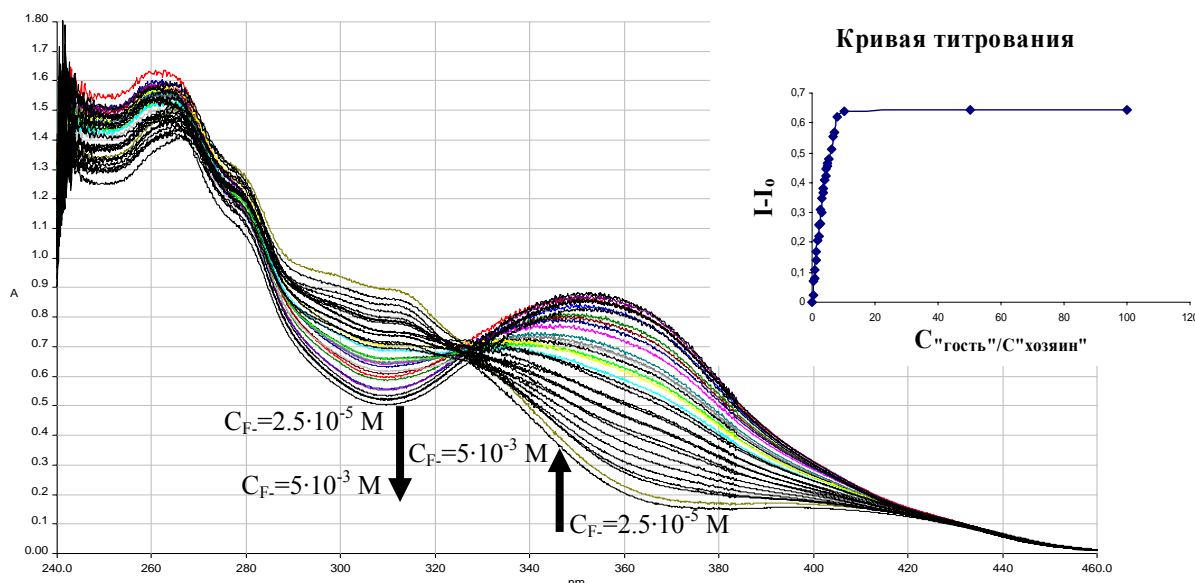
Влияние комплексообразования соединений **2-7**, **10-13**, **15-22**, **24-26** с анионами на электронные спектры было изучено в присутствии избытка солей тетрабутиламмония в

хлороформе. В случае *n*-трет-бутилкаликс[4]аренов **13**, **15-19**, **22**, **26** в присутствии изученных солей тетрабутиламмония изменений в электронных спектрах не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия между этими соединениями и солями тетрабутиламмония. Наиболее существенные изменения в электронных спектрах изученных *n*-трет-бутилтиакаликс[4]аренов в присутствии солей тетрабутиламмония, а именно батохромный сдвиг полосы поглощения в области 300-400 нм, наблюдаются при взаимодействии изученных макроциклов с ацетатом, дигидрофосфатом и фторидом тетрабутиламмония, а в случае макроцикла **5** - дополнительно с хлоридом, бромидом, иодидом, нитратом тетрабутиламмония, для макроцикла **21** - дополнительно с хлоридом, бромидом, нитратом тетрабутиламмония.

Для количественной оценки комплексообразующей способности соединений **2-7**, **10-12**, **20**, **21**, **24**, **25** по отношению к некоторым анионам ( $X = F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $NO_3^-$ ) были определены величины констант устойчивости (табл.2) и стехиометрия образующихся комплексов. Методом изомолярных серий было установлено, что все изученные тиакаликсарены образуют комплексы с солями тетрабутиламмония в  $CHCl_3$  со стехиометрией 1:1 (рис.4), за исключением 1,2-дизамещенного тиакаликс[4]арена **4**, для которого стехиометрия составила 1:2. Методом разбавления была определена константа устойчивости для исследуемых комплексов в хлороформе (рис.5). Расчет соответствующих величин констант устойчивости комплексов (табл.2) проводили методом Бенеши-Хильдебранда.



**Рис.4.** График Джоба для системы **12**+*n*-Bu<sub>4</sub>NF.



**Рис.5.** УФ-спектры поглощения для системы тиакаликс[4]арен **12** ( $C_{12} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  М) и фторид-ион ( $C_{\text{начальная}} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{конечная}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  М) в  $CHCl_3$ : определение константы устойчивости комплекса методом разбавления и кривая титрования ( $C_{12} = 2,5 \cdot 10^{-5}$  М).

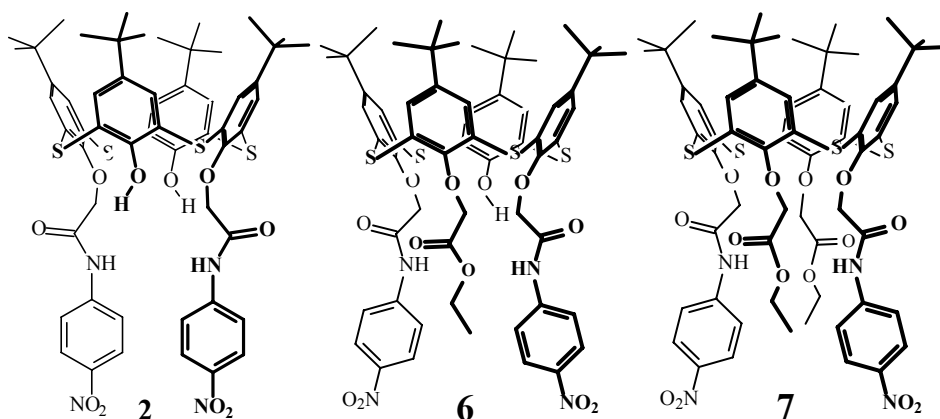
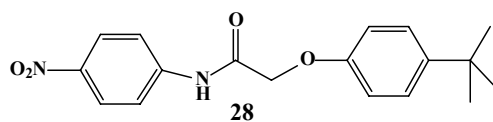


**Таблица 2.** Логарифмы констант устойчивости ( $\lg K_{\text{асс}}$ ) комплексов синтезированных соединений **2-7**, **10-12**, **20**, **21**, **24**, **25**, **28** с анионами.

Соединение	«Хозяин: гость»	$\lg K_{\text{асс}}$						
		F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
<b>2</b>	1:1	3.67±0.19	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	3.41±0.09	3.50±0.32	- <sup>a)</sup>
<b>3</b>	1:1	5.25±0.56	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	4.93±0.21	4.85±0.12	- <sup>a)</sup>
<b>4</b>	1:2	7.38±0.17	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	7.52±0.19	7.58±0.26	- <sup>a)</sup>
<b>5</b>	1:1	5.87±0.23	5.12±0.07	4.51±0.10	3.55±0.13	5.81±0.24	5.90±0.20	3.83±0.12
<b>6</b>	1:1	4.27±0.24	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	4.43±0.34	4.48±0.22	- <sup>a)</sup>
<b>7</b>	1:1	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	2.98±0.23	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>
<b>10</b>	1:1	4.55±0.18	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	3.51±0.02	3.48±0.10	- <sup>a)</sup>
<b>11</b>	1:1	3.68±0.22	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	3.24±0.28	3.15±0.05	- <sup>a)</sup>
<b>12</b>	1:1	4.77±0.19	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	3.37±0.09	3.30±0.32	- <sup>a)</sup>
<b>20</b>	1:1	3.53±0.44	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>
<b>21</b>	1:1	3.80±0.32	3.36±0.18	2.93±0.04	- <sup>a)</sup>	3.51±0.10	3.37±0.11	2.64±0.09
<b>24</b>	1:1	2.53±0.07	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	2.18±0.38	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>
<b>25</b>	1:1	4.23±0.17	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	2.90±0.31	3.15±0.30	- <sup>a)</sup>
<b>28</b>	1:1	2.52±0.48	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	- <sup>a)</sup>	2.81±0.27	2.32±0.56	- <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup>-нет изменений в УФ-спектрах

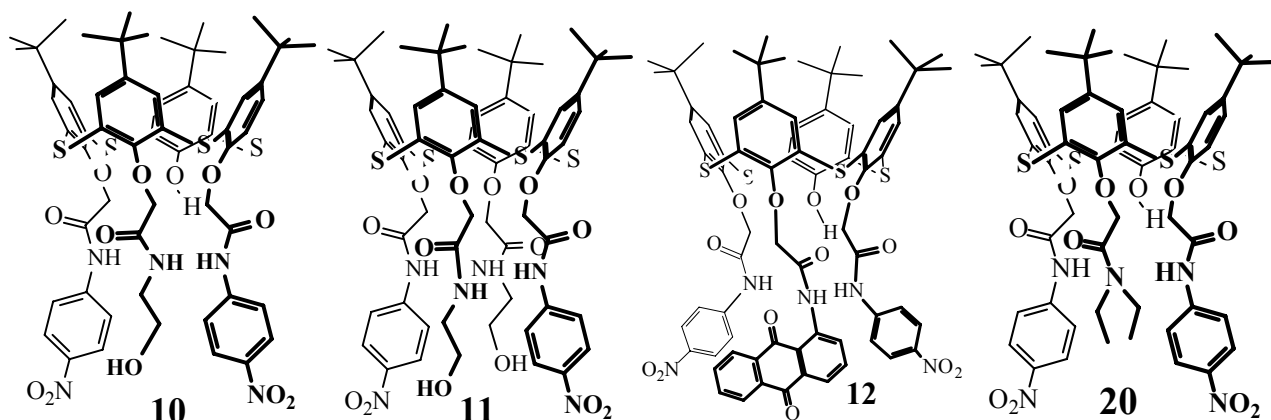
Для оценки вклада тиакаликсареновой платформы в связывание анионов были изучены свойства модельного соединения **28**. Оказалось, что константы устойчивости комплексов соединения **28** с анионами на порядок ниже по сравнению с константами устойчивости комплексов почти всех изученных макроциклов с анионами (табл.2).



Введение сложноэфирного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *p*-*tert*-бутилтиакаликс[4]арена **2** с *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидными группами в случае макроцикла **6** приводит к увеличению констант устойчивости на порядок по сравнению с макроциклом **2**



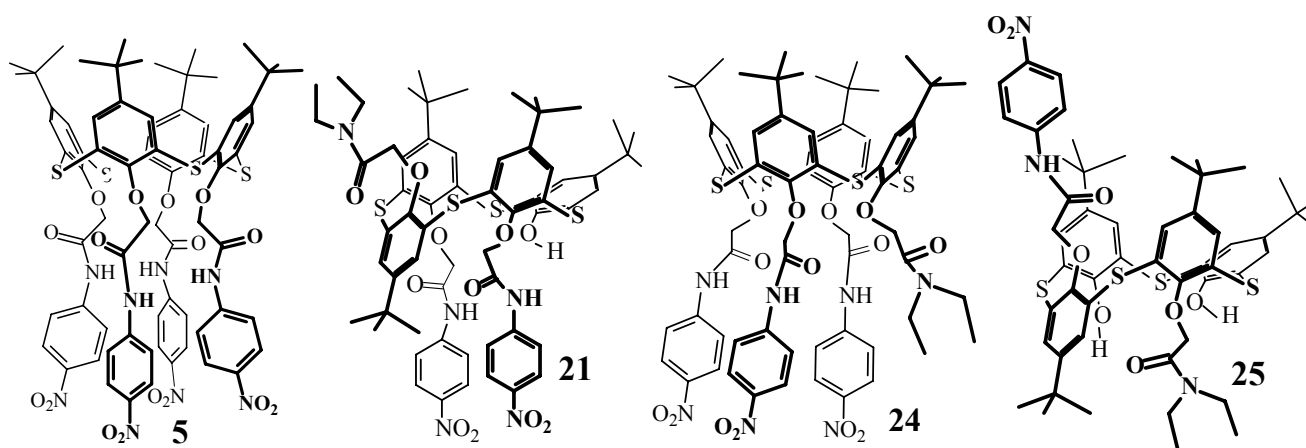
(табл.2), что, по-видимому, связано с предорганизацией участков связывания вследствие изменения внутримолекулярных водородных связей между амидными протонами и карбонильной группой. Введение второго сложноэфирного фрагмента (соединение 7) приводит к формированию молекулярной псевдополости, комплементарной дигидрофосфат-иону. Следует отметить, что в случае тетразамещенного тиакаликс[4]арена 7 логарифм константы устойчивости с дигидрофосфат-ионом близок к модельному соединению 28. Очевидно, что понижение эффективности связывания анионов вследствие образования внутримолекулярных водородных связей приводит к селективности связывания тетрабутиламмония дигидрофосфата. Введение дополнительного протондонорного амидного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арена 2 в случае соединений 10 и 12 приводит к селективному связыванию фторид-аниона.



В случае макроциклов 10 и 11 при переходе от тризамещенного продукта (10) к тетразамещенному (11) увеличивается число протондонорных групп. В связи с этим при введении второго моноэтаноламидного фрагмента в нижний обод тиакаликс[4]арена предполагалось увеличение константы связывания изученных анионов. Оказалось, что константы связывания (табл.2) соединениями 10 и 11 изученных анионов очень близки, за исключением фторид-иона. Следует отметить, что константа связывания фторид-иона макроциклом 10 на порядок выше по сравнению с тиакаликс[4]ареном 11. Наличие незамещенной фенольной группы по нижнему ободу макроцикла обуславливает более эффективное взаимодействие тиакаликс[4]арена 10 с фторид-ионом.

Тризамещенный тиакаликс[4]арен 20 в конформации *конус* с высокой селективностью связывает фторид-ион по сравнению с другими изученными анионами. Очевидно, что наличие объемной диэтиламидной группы затрудняет связывание остальных анионов. Однако тризамещенный тиакаликс[4]арен 21 в конформации *частичный конус* эффективно связывает почти все изученные анионы, за исключением большого по размеру иодид-иона.

Среди всех изученных макроциклов наиболее эффективно анионы связывает тетразамещенный по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиакаликс[4]арен 5, который содержит четыре *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидных фрагмента. Однако соединение 5 оказалось неселективным комплексообразователем по отношению к изученным анионам. Замена одного фрагмента в соединении 5 на *N,N*-диэтилацетамидную группу приводит к значительному снижению комплексообразующей способности макроцикла 24.



Интересно заметить, что 1,2-дизамещенный по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]арен **25** в конформации *частичный конус*, содержащий только один амидный фрагмент, связывает фторид-, ацетат- и дигидрофосфат-ионы.

В ряду тризамещенных по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]аренов **3**, **6**, **10**, **12**, **20** и **21** наиболее эффективно изученные анионы связывает макроцикл **3** в конформации *частичный конус* (табл.2). В целом тризамещенные производные связывают анионы лучше тетразамещенных, что связано с наличием в макроцикле свободного фенольного гидроксила, который способен участвовать в связывании анионов.

Таким образом, с помощью УФ-спектроскопии была изучена комплексообразующая способность синтезированных тиаликс[4]аренов по отношению к ряду солей тетрабутиламмония *n*-Bu<sub>4</sub>NX (X = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). На примере различно замещенных по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]аренов показано существенное влияние числа и природы заместителей на комплексообразующие свойства синтетических рецепторов на основе тиаликс[4]арена.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 28 новых ранее недоступных частично и смешанно замещенных по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]аренов, содержащих амидные, сложноэфирные и гидроксильные фрагменты, в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат*, структура которых установлена комплексом физических методов (одномерной ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C и двумерной ЯМР NOESY <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H спектроскопией, ИК-спектроскопией, масс-спектрометрией).

2. Впервые показано, что при взаимодействии этилбромацетата с 1,3-дизамещенным *N*-(4'-нитрофенил)-ацетамидным фрагментом по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]ареном отсутствует «темплатный» эффект катионов щелочных металлов, и образуются продукты в конформации *конус*.

3. Установлено, что стереоселективность реакции 1,3-дизамещенного этилацетатным фрагментом по нижнему ободу *n*-трет-бутилтиааликс[4]арена с 2-бром-*N*-(4'-нитрофенил)ацетамидом и 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом достигается «темплатным» эффектом катиона соответствующего карбоната щелочного металла, используемого в качестве основания: в случае катиона натрия

образуются тетразамещенные продукты в конфигурации *конус*, катиона калия - *частичный конус*, катиона цезия - *1,3-альтернат*.

4. Впервые показано, что хемо- и стереоселективность взаимодействия этилбромацетата и 1,2-дизамещенного по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащего *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидный фрагмент, в конформации *1,2-альтернат* определяется природой используемого основания - карбоната натрия или калия.

5. Впервые установлено, что реакция *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена с 2-бром-*N*-(9',10'-диоксо-9',10'-дигидроантрацен-1'-ил)ацетамидом в ацетоне в присутствии карбоната натрия приводит к селективному образованию 1,3-дизамещенного производного тиакаликсарена.

6. Методом электронной спектроскопии изучены комплексообразующие свойства синтезированных частично и различно замещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих амидные, сложноэфирные и гидроксильные фрагменты, в конформациях *конус*, *частичный конус* и *1,3-альтернат* по отношению к ряду анионов. Установлено, что тетразамещенный по нижнему ободу тиакаликс[4]арен с *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидными группами эффективно, но не селективно связывает все изученные анионы. Показано, что в ряду изученных смешанно три- и тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов более эффективно анионы связывают тризамещенные производные.

7. Найдены новые рецепторы, способные эффективно и селективно связывать фторид-, ацетат- и дигидрофосфат-ионы, – три- и тетразамещенные по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арены, содержащие амидные, сложноэфирные и гидроксильные фрагменты. Установлены закономерности молекулярного дизайна рецепторов на основе *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена для распознавания анионов:

- введение одного сложноэфирного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена приводит к увеличению констант устойчивости комплексов с изученными анионами на порядок по сравнению с исходным макроциклом;

- введение *N*-(2'-гидроксиэтил)ацетамидного или *N,N*-диэтилацетамидного фрагмента в нижний обод 1,3-дизамещенного *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена с *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидными группами приводит к селективному связыванию фторид-аниона;

- введение двух сложноэфирных фрагментов в нижний обод 1,3-дизамещенного *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена с *N*-(4'-нитрофенил)ацетамидными группами приводит к селективному связыванию дигидрофосфат-иона.

#### **Основное содержание работы отражено в следующих публикациях**

1. Стойков, И.И. Тризамещенный по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арен с амидными и сложноэфирными фрагментами: синтез и комплексообразующие свойства [Текст] / И.И.Стойков, А.А.Янтемирова, А.Р.Юльметов, В.В.Клочков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия естественные науки. - 2010. – Т. 152, кн.1. – С.51-59.

2. Стойков, И.И. Синтез и изучение комплексообразующей способности по отношению к анионам гетерофункционализированных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с амидными, гидроксильными и сложноэфирными фрагментами на нижнем ободе [Текст] / И.И.Стойков, А.А.Янтемирова, Р.В.Носов, А.Р.Юльметов, В.В.Клочков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Ученые записки Казанского государственного университета. Серия естественные науки. – 2010. - Т. 152, кн.3. – С.9-25.
3. Stoikov, I.I. Phosphorus-bridged calixarene phosphites: dramatic influence of a *tert*-butyl group at the upper rim of the macrocycle upon anion binding [Text] / I.I.Stoikov, O.A.Mostovaya, L.S.Yakimova, A.A.Yantemirova, I.S.Antipin, A.I.Konovalov // Mendeleev Communications. - 2010. - V. 20. - P.359–360.
4. Stoikov, I.I. Chemo- and stereocontrolled alkylation of 1,2-disubstituted at the lower rim 1,2-*alternate p-tert*-butylthiacalix[4]arene [Text] / I.I.Stoikov, A.A.Yantemirova, R.V.Nosov, A.R.Julmetov, V.V.Klochkov, I.S.Antipin, A.I.Konovalov // Mendeleev Communications. - 2011. - V. 21. - P.41–43.
5. Stoikov, I.I. *p-tert*-Butyl thiacalix[4]arenes functionalized at the lower rim by amide, hydroxyl and ester groups as anion receptors [Text] / I.I.Stoikov, A.A.Yantemirova, R.V.Nosov, I.Kh.Rizvanov, A.R.Julmetov, V.V.Klochkov, I.S.Antipin, A.I.Konovalov, I.Zharov // Org. Biomol. Chem. - 2011. - V. 9. - P.3225–3234.
6. Янтемирова, А.А. Региоселективное *O*-алкилирование нижнего обода производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена  $\alpha$ -бромэтилацетатом [Текст] / А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник тезисов X Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Уфа, 26-30 ноября 2007. - С.66.
7. Янтемирова, А.А. Селективное *O*- и *N*-алкилирование производных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена  $\alpha$ -бромэтилацетатом [Текст] / А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник тезисов XI Молодежной научной школы-конференции по органической химии. - Екатеринбург, 23-29 ноября 2008. - С.5.
8. Yantemirova, A.A. Complexation of novel *p-tert*-butylthiacalix[4]arenes containing secondary and tertiary amide groups with some metal cations [Text] / A.A.Yantemirova, A.C.Aniskin, I.I.Stoikov // Сборник тезисов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии. - Санкт-Петербург, 15-19 июня 2009. - С.511.
9. Yantemirova, A.A. The synthesis of tri-substituted *p-tert*-butyl thiacalix[4]arene with amide and ester fragments at the lower rim and its complexation properties with some anions [Text] / A.A.Yantemirova, I.I.Stoikov // Book of abstracts of Vth International Symposium "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology". - Kyiv, Ukraine, May 12-16, 2009. - P.203.
10. Yantemirova, A.A. The synthesis and anion complexation properties of heterofunctionalized *p-tert*-butyl thiacalix[4]arenes with amide, hydroxy and ester groups at the lower rim [Text] / A.A.Yantemirova, I.I.Stoikov, I.S.Antipin, V.I.Kalchenko // Book of abstracts of Vth International Symposium "Design and Synthesis of Supramolecular Architectures". - Kazan, Russia, October 12-16, 2009. - P.80.
11. Янтемирова, А.А. Комплексообразующие свойства три- и тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих различные амидные, сложноэфирные и гидроксильные группы на нижнем ободе, по отношению к некоторым анионам [Текст] / А.А.Янтемирова, А.А.Онищенко, А.С.Анискин, И.И.Стойков, И.С.Антипин // Сборник тезисов Всероссийской школы-конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела». - Москва, 25-27 мая 2009. - С.87.
12. Yantemirova, A.A. The synthesis of heterofunctionalized *p-tert*-butyl thiacalix[4]arenes with chromophore fragments at the lower rim and its complexation properties

with some anions and metal cations / A.A.Yantemirova, I.I.Stoikov, R.V.Nosov, I.S.Antipin, A.I.Konovalov [Text] // Book of abstracts of 3rd International Summer School "Supramolecular Systems in Chemistry and Biology". - Lviv, Ukraine, September 6-10, 2010. - P.176.

13. Носов, Р.В. Синтез *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов, содержащих 1-амидоантрахиноновый фрагмент [Текст] / Р.В.Носов, А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, Л.С.Якимова, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии». - Казань, 6-8 октября 2010. - С.54.

14. Якимова, Л.С. Стереоселективный синтез тетразамещенных по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с различными 1,3-парными фрагментами [Текст] / Л.С.Якимова, И.И.Стойков, А.А.Янтемирова, А.Н.Ягармина, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии». - Казань, 6-8 октября 2010. - С.77.

15. Янтемирова, А.А. Амидотиакаликс[4]арены: комплексообразующие свойства по отношению к ряду анионов [Текст] / А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, Л.С.Якимова, А.Н.Ягармина, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Актуальные проблемы органической химии». - Казань, 6-8 октября 2010. - С.78.

16. Янтемирова, А.А. Синтез смешанно-функционализированных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с хромофорными фрагментами на нижнем ободу [Текст] / А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, Р.В.Носов, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Book of abstracts of International Symposium on Advanced Science in Organic Chemistry (ASOC CRIMEA10). - Miskhor, Crimea June 21-25, 2010. – С.256.

17. Янтемирова, А.А. Синтез гетерофункционализированных *n-трет*-бутилтиакаликс[4]аренов с хромофорными фрагментами [Текст] / А.А.Янтемирова, Р.В.Носов, И.И.Стойков // Сборник материалов Всероссийской научной школы для молодежи «Проведение научных исследований в области инноваций и высоких технологий нефтехимического комплекса». - Казань, 19-21 сентября 2010. - С.31.

18. Янтемирова, А.А. Одномерная и двумерная спектроскопия ЯМР для установления пространственной структуры гетерофункционализированных тиакс[4]аренов [Текст] / А.А.Янтемирова, Р.В.Носов, А.Н.Ягармина, А.Р.Юльметов, В.В.Клочков, И.И.Стойков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Тезисы докладов XVII Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». - Казань, 28 июня-2 июля 2010. - С.239.

19. Носов, Р.В. Синтез различно замещенных по нижнему ободу стереоизомеров *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арена, содержащих этоксикарбонильные и амидные фрагменты [Текст] / Р.В.Носов, А.А.Янтемирова, И.И.Стойков, И.С.Антипин, А.И.Коновалов // Сборник тезисов X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века». - Казань, 28-29 марта 2011. - С.75.

20. Янтемирова, А.А. Функционализированные по нижнему ободу *n-трет*-бутилтиакаликс[4]арены: синтетические рецепторы на анионы [Текст] / А.А. Янтемирова, Р.В. Носов, А.Н. Ягармина, И.И. Стойков, И.С. Антипин, А.И. Коновалов // Сборник тезисов X Научной конференции молодых ученых, аспирантов и студентов научно-образовательного центра Казанского (Приволжского) федерального университета «Материалы и технологии XXI века». - Казань, 28-29 марта 2011. - С.120.